BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

NAPHTOLCARBONSÄUREN

UND DER

CHINONDIOXIME.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

A. L. GUITERMAN

AUS LONDON (ENGLAND).

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER.

1888.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

NAPHTOLCARBONSÄUREN

UND DER

CHINONDIOXIME.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

A. L. GUITERMAN

AUS LONDON (ENGLAND).

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER.

1888.

Die Resultate des ersten Teils der vorliegenden Arbeit sind bereits in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft und zwar im Jahrgang 20, Seite 1274, unter dem Titel „Zur Kenntniss der Naphtolcarbonsäuren“ veröffentlicht worden.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen geschätzten Lehrern, Herrn Prof. Piccard für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Prof. Nietzki für den mir während meiner Studien gegebenen bewährten Rat und Beistand, hierdurch meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0071

I. Teil.

Zur Kenntniss der Naphtolcarbonsäuren.

Durch Erhitzen von Natriumphenolat in einem Strome von Kohlensäuregas hat Kolbe [1]) bekanntlich salicylsaures Natron erhalten. Dasselbe Verfahren benutzte Eller [2]) und Schaeffer [3]) zur Darstellung von entsprechenden Carbonsäuren aus α- und β-Naphtol. Schaeffer hat beide Säuren erhalten, Eller dagegen nur die α-Verbindung. Die Reactionen gehen zwar schon bei Wasserbadtemperatur vor sich, jedoch blieben die beiden Säuren schwer zugängliche Körper bis zur Auffindung einer verbesserten Darstellungsmethode durch Rud. Schmitt, der sich dieselbe patentiren liess. [4])

Die Natriumphenolate oder Naphtolate werden mit Kohlendioxyd unter Druck behandelt, und das entstandene Natriumsalz des Kohlensäurenaphtolesters im Digestor auf 120° bis 140° erhitzt.

Die Reaction vollzieht sich nach dem folgenden Schema:

$$C_6 H_5 . O . C O . O Na = C_6 H_4 \begin{cases} O H. \\ C O O Na. \end{cases}$$

während nach dem Verfahren von Kolbe eine Rückbildung von freiem Phenol stattfindet:

$$2\, C_6 H_5 . O Na + C O_2 = C_6 H_4 \begin{cases} O Na \\ C O O Na \end{cases} + C_6 H_5 O H.$$

Mit obigen Reactionen haben sich verschiedene Forscher beschäftigt, so Baumann, [5]) Hentschel [6]) und Schmitt. [7])

[1]) J. pr. 2 [10] 93.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 152. 277.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 152. 291.
[4]) Deutsches Patent vom September 1884.
[5]) Ber. 11. S. 1910.
[6]) Ber. 16. S. 795.
[7]) Ber. 18. S. 439.

Schmitt kam zu folgenden Resultaten: Phenolnatrium geht bei gewöhnlicher Temperatur durch Absorption von Kohlensäure glatt in Phenylkohlensaures Natron über. Letzteres liefert bei raschem Erhitzen salicylsaures Natron, beim Erhitzen mit Phenolnatrium, dagegen, Dinatriumsalicylat, während Phenol in Freiheit gesetzt wird. Wenn, anstatt mit Phenol, mit α- oder β-Naphtol gearbeitet wird, kann man annehmen, dass die entsprechenden Naphtolcarbonsäuren in ganz analoger Weise gebildet werden.

Die Säure die G. Kauffmann [1]) durch Oxydation von β-Naphtolaldehyd erhalten hat, ist, nach Schmitt und Burkard [2]) mit der auf obiger Weise mittelst β-Naphtol dargestellte Verbindung identisch.

Wegen der Analogie der Bereitungsweise mit derjenigen der Salicylsäure, wäre zu erwarten, dass sowohl die α- als die β-Naphtolcarbonsäure Orthoderivate sind. Da es jedoch möglich ist, bei Anwendung von Kali statt Natron und Erhitzen auf höhere Temperatur, aus Phenol, p-Oxybenzoësäure zu erhalten, ist zur Aufrechthaltung obiger Annahme der experimentelle Beweis zu erbringen. Die geringe Beständigkeit der Säuren, besonders der β-Säure, lässt die Orthostellung als wahrscheinlich erscheinen.

Ich habe den positiven Beweis erbringen können, dass die α-Naphtolcarbonsäure von Eller, Schaeffer und Schmitt keine Paraverbindung sein kann.

Das Ausgangsmaterial zu meinen Versuchen verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Dr. K. Kolbe in Dresden.

Neuerdings haben Schmitt und Burkard [3]) eine Reihe von Derivaten aus beiden Säuren dargestellt. Ihre Angaben sind jedoch noch sehr dürftig; eine Ansicht über die Constitution der Verbindungen haben sie noch nicht ausgesprochen.

---

[1]) Ber. 15. S. 804.
[2]) Ber. 20. S. 2699.
[3]) Ber. 20. S. 2699.

Untersuchung der α-Naphtolcarbonsäure.

Behandlung mit salpetriger Säure.

10 g. α-Naphtolcarbonsäure wurden unter Erwärmen in verdünnter Sodalösung gelöst und filtrirt. Nach guter Abkühlung wurde die Flüssigkeit rasch mit Essigsäure übersättigt, und dann noch zwei Stunden lang in Eis stehen gelassen. Der entstandene hellgelbe Niederschlag habe ich durch mehrmalige Umkrystallisation aus wässerigen Alkali gereinigt. Auf diese Weise erhielt ich grosse, braunrot gefärbte glänzende Nadeln, die mit Weingeist ausgewaschen und dann getrocknet wurden. Kalibestimmungen lieferten den Beweis, dass die α-Naphtolcarbonsäure unter Kohlensäureabspaltung in Nitrosonaphtol übergegangen war.

Ber. für Nitrosonaphtolkalium		Gefunden I	II
K.	18.49	18.22	18.45

Aus den Mutterlaugen erhielt ich durch Zusatz von überschüssiger Kalilauge ein isomeres Nitrosonaphtolkalium. Die Eigenschaften der beiden Producte zeigten vollkommene mit den Kalisalzen der Nitrosonaphtole die Fuchs, [1]) Ilinski [2]) und andere Forscher schon beschrieben haben.

Zum Vergleich wurde α-Naphtol in der gleichen Weise behandelt, und vollkommen gleiche Producte erhalten.

Der Zersetzungspunkt des zuerst erhaltenen Nitrosonaphtols wurde bei 153° gefunden, Fuchs giebt zwischen 145°—160° an.

Behandlung mit Salpetersäure.

α-Naphtolcarbonsäure wurde in einer Mischung von 1 Volumen concentrirter Salpetersäure und 1 Volumen Wasser eingetragen, und die Flüssigkeit kurze Zeit erwärmt. Das Reactionsproduct bildete einen gelben Niederschlag, der ein

[1]) Ber. 8. S. 625.

[2]) Ber. 17. S. 391. 2581.

orange-rotes Natriumsalz lieferte. Letzteres wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Es glich dem Natriumsalz des gewöhnlichen Dinitronaphtols (Martiusgelb) vollkommen, und der Schmelzpunkt der freien Säure wurde bei 136° gefunden. Angegeben für Martiusgelb befindet sich 138°.

In Ihrer schon besprochenen Abhandlung erwähnen Schmitt und Burkard ein Mononitro-α-Naphtolcarbonsäure von der Stellung:

$$OH : NO_2,\ \alpha : \beta.$$

Condensation mit Diazobenzol.

Eine Lösung von α-Naphtolcarbonsäure in überschüssigem kohlensauren Natron wurde unter Umrühren mit der berechneten Menge Diazobenzollösung versetzt. Es schied sich sofort ein roter voluminöser Niederschlag aus. Derselbe löst sich wenig in kohlensauren Alkalien, leicht aber in sehr verdünnter Aetzlauge, Weingeist und Eisessig. Durch einen Ueberschuss von Alkali wird er gefällt. Zur Analyse wurde eine Probe aus Alkohol umkrystallisirt.

	Ber. für Benzol-azo-naphtol-carbonsäure	Gefunden I	Gefunden II
C.	69.86	71.04	71.29
H.	4.11	4.61	4.90

Diese Zahlen zeigen, dass der Körper auf diesem Wege nicht zu reinigen ist. Es wurden desswegen zwei verschiedene Proben aus Eisessig umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde die Verbindung in hübschen grünschillernden bei 192° schmelzenden Nadeln erhalten, deren Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Berechnet.	Gefunden.	
C.	69.86	67.65	68.19
H.	4.11	5.09	4.32

Obwohl die Analysenzahlen also nicht gut mit den berechneten Zahlen übereinstimmten, liessen die bei der Reduktion des Körpers erhaltenen Spaltungsprodukte doch erkennen, dass hier ein Benzolazonaphtolcarbonsäure vorlag.

Die Reduktion wurde auf dem Wasserbade mittelst Zinnchlorür und Salzsäure, unter nachherigem Zusatz von metallischem Zink ausgeführt. Schon während der Reduktion schied sich ein grosser Teil der gebildeten Amido-α-Naphtolcarbonsäure aus. Die trübe Flüssigkeit wurde möglichst vollständig vom schwammigen Metall abgegossen, und der Teil des Productes, der im Metallgemisch abgeschieden war, durch Sodalösung entzogen, und letztere möglichst rasch angesäuert. Der erhaltene Niederschlag, mit dem vereinigt, der sich beim Erkalten aus der zuerst abgegossenen Flüssigkeit ausschied, wurde mehrmals in kalter Sodalösung gelöst, und die filtrirte Lösung sofort mit einer Mineralsäure übersättigt.

Beim Stehen an der Luft, rascher beim Erwärmen, zersetzte sich die alkalische Lösung unter Braunfärbung und Abscheidung dunkler Flocken. Die Zersetzung geht besonders rasch in Gegenwart von überschüssigem Alkali von statten, letzteres ist daher möglichst zu vermeiden.

Aus 30 g. α-Naphtolcarbonsäure wurden 14 g. reine, weisse, feinkrystallinische Amido-α-Naphtolcarbonsäure erhalten. Die Analyse derselben gab folgendes Resultat:

I. 0,2218 Substanz ergaben 0,5310 Kohlensäure und 0,1012 Wasser.

II. 0,2562 Substanz ergaben 0,6154 Kohlensäure und 0,1116 Wasser.

III. 0,2354 Substanz lieferten 14.50 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 20° und einem Barometerstand von 725,5 mm.

Ber. für $C_{10}H_5(COOH)(NH_2)OH$		Gefunden		
		I	II	III
C.	65.02	65.29	65.50	
H.	4.43	5.08	4.83	—
N.	6.89	—	—	6.88

Diese Amidosäure ist in Wasser, Weingeist, Eisessig, u. s. w. so gut wie unlöslich. Beim Trocknen bei 100°—110° färbt sie sich schwach grau. Sie zersetzt sich ohne zu schmelzen bei sehr hoher Temperatur.

Um die Kohlensäure der Carboxylgruppe abzuspalten wurde eine Probe der Substanz mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 180° erhitzt. Hierbei wurde nur wenig Kohlensäure abgespalten, und eine zweite Probe, auf 250° erhitzt, verkohlte vollständig.

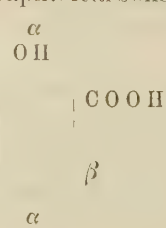
Die Abspaltung ging ziemlich glatt bei mehrstündigem Erhitzen auf 230° in einem Strome von Salzsäuregas von statten. Man erhält hierbei einen grauen Rückstand, welcher grösstenteils aus dem salzsauren Salz eines Amidonaphtols besteht, während ein Teil dieses Salzes in farblosen Krystallen sublimirt. Zieht man den Rückstand mit wenig heissem Wasser aus, und versetzt die Flüssigkeit mit überschüssiger concentrirter Salzsäure, so krystallisirt das salzsaure Amidonaphtol in farblosen Nadeln aus.

Durch Eisenchlorid wird dasselbe leicht in α-Naphtochinon (vom Schmelzpunkt 123° statt 125°) übergeführt, und dadurch charakterisirt es sich als α-Amido—α-Naphtol. Es gestatten diese Tatsachen einige Schlüsse auf die Constitution der α-Naphtolcarbonsäure.

Dass bei der Einwirkung von Kohlensäure auf α-Naphtol die Carboxylgruppe in den zweiten Benzolkern des Naphtalins geht, ist ziemlich unwahrscheinlich.

Die Tatsache, dass eine Amidogruppe in die zweite Alphastellung desselben Kerns eingeführt werden kann, schliesst eine Besetzung dieser Stelle durch die Carboxylgruppe aus. Es bleiben hier im gleichen Kern somit nur die beiden Betastellen für letztere übrig.

Die Tatsache, dass beim Phenol die Carboxylgruppe in die Ortho- oder Para-, aber niemals in die Metastellung tritt, lässt auch hier vermuthen, dass es die benachbarte Betastelle ist, welche besetzt wird. Der α-Naphtolcarbonsäure würde somit die Constitutionsformel



zukommen. Die von mir dargestellte Oxyamidosäure müsste also nachfolgende rationelle Formel besitzen:

Untersuchung der β-Naphtolcarbonsäure.

Condensation mit Diazobenzol.

β-Naphtolcarbonsäure wurde in derselben Weise wie α-Naphtolcarbonsäure mit Diazobenzol condensirt. Auch hier schied sich sofort ein schön roter Niederschlag aus, der, aus Aether umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, folgende Analysenzahlen ergab:

		Berechnet für	Gefunden
	β-Naphtol-azobenzol	Benzol-azo-β-Naphtolcarbonsäure	
C.	77.42	69.86	77.48
H.	4.83	4.11	5.10
N.	11.16	9.58	—

Es hatte sich also eine Carboxylgruppe abgespalten, und die Vermuthung lag nahe, dass derselbe Körper vorlag, der sich aus β-Naphtol und Diazobenzol bildet. Ein genauer Vergleich der beiden Körper zeigte in der Tat ihre vollkommene Uebereinstimmung in Farbe, Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, krystallinische Beschaffenheit und Schmelzpunkt. Letzterer lag bei 131°.

Behandlung mit Salpetriger Säure.

Eine Portion β-Naphtolcarbonsäure wurde in derselben Weise wie α-Naphtolcarbonsäure mit salpetriger Säure behandelt. Auch hier wurde die Carboxylgruppe abgespalten, und das Product glich dem von Fuchs [1]) aus β-Naphtol erhaltene Nitroso-β-Naphtol vollständig.

Das Kalisalz ist hellgrün, seine Lösung dunkelbraun. Eine Kalibestimmung ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8 H_6 NO_2 K$	Gef.
K.	18.49	18.22

Sowohl dieser Körper als β-Nitroso-α-Naphtol sind nach den interessanten Forschungsresultaten von Goldschmidt [2]) und Ilinski [3]) als Chinonmonoxime zu betrachten.

[1]) Ber. 8. S. 625.
[2]) Ber. 17. S. 857. 18. S. 568. 2228.
[3]) Ber. 17. S. 2581. 19. S. 34.

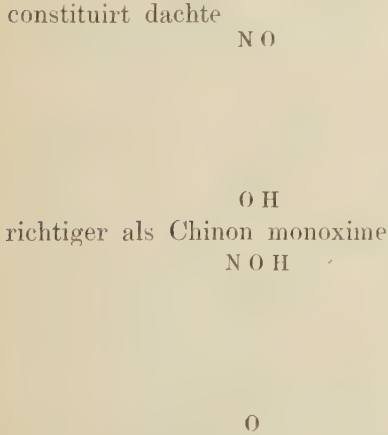
II. Teil.

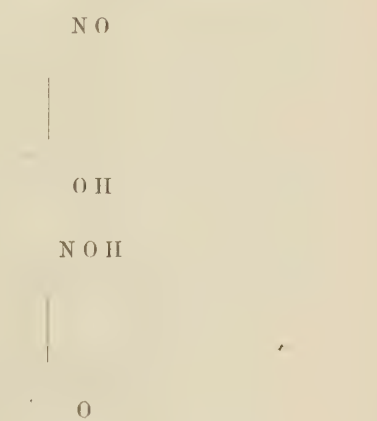
Zur Kenntniss der Chinondioxime.

Die Thatsache, dass Hydroxylamin auf die Carbonylgruppen der Fettreihe einwirken kann, ist bekanntlich von V. Meyer, im Jahre 1882 [1]) entdeckt worden, während Gabriel [2]) in demselben Jahre die Reaction auf die aromatischen Aldehyde ausdehnte. Die entstehenden Verbindungen erwiesen sich bei näherer Untersuchung Ihrer Constitution nach als Isonitroso- oder Oximido- (kurz Oxim) körper.

Goldschmidt [3]) hat in dem darauffolgenden Jahre nachgewiesen, dass Hydroxylamin auch auf Chinone einwirkt, wodurch ein interessanter experimenteller Zusammenhang zwischen den Ketonen und den Chinonen entdeckt wurde.

Durch eine Reihe interessanter Arbeiten haben Goldschmidt [4]) und Ilinski [5]) gefunden, dass die hierbei entstehenden Nitrosophenole, die man sich früher folgendermassen constituirt dachte





richtiger als Chinon monoxime

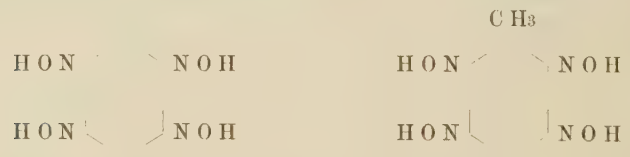
aufzufassen sind.

[1]) Ber. 13. S. 1164.
[2]) Ber. 15. S. 3057.
[3]) Ber. 17. S. 2063.
[4]) Ber. 17. S. 851. 18. S. 568. 18. S. 2228.
[5]) Ber. 17. S. 2581. 19. S. 34

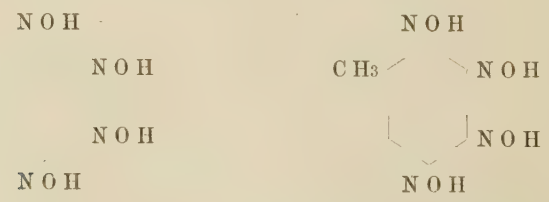
Goldschmidt[1]) und Koreff[2]) haben mittelst Hydroxylamin die o-Chinone in o-Dioxime übergeführt, während es ihnen nicht gelang in p-Chinone mehr wie eine Isonitrosogruppe einzuführen. Es wurde daher der Satz aufgestellt, dass nur o-Chinone im Stande seien, Dioxime zu liefern.

Diese Ansicht wurde von Nietzki und Kehrmann, denen es vor einiger Zeit gelungen ist, das gewöhnliche Chinon in das entsprechende p-Dioxim überzuführen, widerlegt. Hierdurch gewinnt die Auffassung der Nitrosophenole als Chinonoxime eine sehr wichtige Stütze.

Seitdem ist es auch andern Forschern gelungen, p-Dioxime darzustellen. Zutkowski[1]) hat p-Xylochinondioxim dargestellt, und A. Hantzsch und A. Zeckendorff[2]) haben aus Dioxychinondicarbonsäurediaethylester und Dioxychinonhydrodicarbonsäurediaethylester die entsprechenden Dioxime dargestellt. Die von Goldschmidt und Strauss[3]) dargestellten Tetroxime aus Dinitrosoresorcin und Dinitrosoorcin sind nach von Kostanecki[4]) wahrscheinlich keine symmetrische Verbindungen;



sondern besitzen die benachbarte Constitution:



Das Ziel meiner Arbeit ist es gewesen, die von Nietzki und Kehrmann begonnene Forschung weiter zu verfolgen,

[1]) Ber. 17. S. 2060. [2]) Ber. 19. S. 176. [3]) Ber. 20. S. 1607. [4]) Ber. 20. S. 2798. [5]) Ber. 20. S. 1607. [6]) Ber. 20. S. 3133.

insbesondere die Zahl der bekannten p-Dioxime um einige Beispiele zu vermehren, und die Eigenschaften dieser noch neuen Körperclasse zu studiren.

Von den o-Dioximen zeigten sich die p-Dioxime in verschiedener Hinsicht verschieden. Die o-Dioxime bilden sehr leicht innere Anhydride, während ich ein ähnliches Verhalten der p-Dioxime nicht constatiren konnte. Mit Essigsäureanhydrid bilden erstere, Anhydride, letztere Diacetylverbindungen. Auch haben die Oxydationsproducte der p-Dioxime, die p-Dinitrosokörper, Eigenschaften die von denen der o-Dinitrosokörper sehr verschieden sind. Auf diese Punkte gedenke ich bei den betreffenden Körpern näher einzugehen.

Diacetylchinondioxim.

Die Acetylirung von Chinondioxim ist desshalb interessant, weil die o- und p-Dioxime sich gegen Essigsäureanhydrid ganz verschieden verhalten. Während nach der Analogie mit den o-Dioximen ein Anhydrokörper als Reactionsproduct zu erwarten war, zeigte der Versuch, dass sich nur Acetylverbindung bildete.

Chinondioxim löst sich in heissem Essigsäureanhydrid leicht auf, aber die Lösung zersetzt sich in der Wärme rasch. Man muss daher sofort nach erfolgter Auflösung abkühlen. Das Acetylderivat, in der gewöhnlichen Weise mit Wasser aus dieser Lösung abgeschieden, bildet im reinen Zustande eine vollkommen farblose, glänzende, grobkörnige Krystallmasse. In Wasser und Aether ist es fast unlöslich, in heissem Alcohol spärlich, und in Eisessig leicht löslich.

Zur Reinigung wurde die Substanz mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisirt.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2064 Substanz lieferten 0,1056 Wasser und 0,4094 Kohlensäure.

II. 0,2428 Substanz lieferten 0,1070 Wasser und 0,4858 Kohlensäure.

III. 0,1690 Substanz lieferten 20.2 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 742 mm. und einer Temperatur von 26°.

	Berechnet für $C_6H_4(NO.C_2H_3O)_2$	Gefunden I	II	III
C.	54.05	54.09	54.56	—
H.	4.50	5.68	4.90	—
N.	12.61	—	—	12.94

Der Körper schmilzt bei 182°.

Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in der Kälte wird das Diacetylchinondioxim verseift. Es bildet sich zum Teil das Oxydationsproduct, das Dinitrosobenzol, zum Teil, Chinondioxim. Letzteres ist im Aussehen von dem ursprünglichen Dioxim etwas verschieden, es verliert seine rein weisse Farbe bei dem Trocknen nicht, und besitzt im trockenen Zustande stark elektrische Eigenschaften, welche an dem Ausgangsmaterial nicht zu beobachten waren. Dass es aber mit dem Ausgangsmaterial identisch ist, zeigen sein gleiches Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperatur, die Reaction mit Ferridcyankalium, und die Analyse.

Da die Analysensubstanz mit kaltem chromsaurem Bleioxyd gemischt werden musste, ergab die Wasserstoffbestimmung zu hohe Zahlen.

	Berechnet für $C_6H_4(NOH)_2$	Gefunden
C.	52.17	52.60
H.	4.34	5.39
N.	20.29	20.71

Das Dinitrosobenzol, das sich gleichzeitig bildet, ist unrein und liefert bei der Analyse nur annähernde Resultate.

Salze von Chinondioxim.

Chinondioxim ist in Gegenwart von Basen leicht veränderlich, wie schon Nietzki und Kehrmann constatirten. Nach dem Versetzen der alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kali scheiden sich allmälig grosse, gelbe, durchsichtige Krystalle ab, während unreines, rotes Dinitrosobenzol in der

Flüssigkeit sich suspendirt befindet. Die Mutterlauge und das Dinitrosobenzol werden durch Abspülen von den Krystallen entfernt. Letztere sind sehr zerfliesslich und zersetzen sich allmählig schon bei 100°. Die erhaltenen Zahlen schwankten bei Präparaten von verschiedenen Darstellungen, und liessen weder auf Mono- noch auf Dikaliumsalz schliessen. Ueberhaupt scheint das Dioxim eine weitgehende Zersetzung zu erleiden, denn es bildeten sich nebenbei noch reichliche Mengen von Nitrosophenol. Bei der Versetzung der Mutterlauge mit Aether fällt letzteres als Kalisalz heraus. Der Vollständigkeit halber teile ich einige der erhaltenen Zahlen mit:

Ber. für Monokaliumsalz.	Ber. für Dikaliumsalz.	Gefunden I	II	III
K. 36.44	22.13	18.91	28.92	30.90

Die erste Bestimmung wurde mit frischen, noch durchsichtigen Krystallen ausgeführt. Bestimmung II betrifft exsiccatortrockne Substanz. Bestimmung III wurde mit bei 100° getrocknetem Material ausgeführt.

Letzteres hatte sich teilweise in kohlensaures Kali verwandelt.

Obige Resultate erinnern an die von Janny[1]) gemachten Erfahrungen. Derselbe hat nach verschiedenen Verfahren ein Natriumsalz von Acetoxim dargestellt, welches aber ein zu niedriger Gehalt an Natrium zeigte.

Nach dem Versetzen einer Lösung von Chinondioxim in verdünntem Ammoniak mit einer Silbernitratlösung, schied sich sehr langsam ein flockiger orangeroter Niederschlag aus. Derselbe war nach Eigenschaften und Aussehen zu schliessen, der Hauptsache nach Dinitrosobenzol, doch enthielt er auch Silber in einer noch unbekannten Form, wie zwei Bestimmungen zeigten.

	I	II
Gef. Ag.	16.92 %	17.01 %

Das Silbernitrat wirkt wohl lediglich oxydirend; auch der Sauerstoff der Luft scheint mitzuwirken.

Chlorbarium in ammoniakalischer Lösung bewirkt eine ähnliche Ausscheidung.

[1]) Ber. 16. S. 170.

Sonstige Reactionen des Chinondioxims.

Chinondioxim wurde mit einem Ueberschuss von Natriumbicarbonat aufgeschlämmt, und die äquivalente Menge Diazobenzollösung unter Umschütteln zugegossen. Es bildete sich ein orangegelber Niederschlag, dessen Reinigung mir noch nicht gelungen ist. In Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig löste er sich leicht, aber aus keinem dieser Lösungsmittel war er zur Krystallisation zu bringen. Aetznatron verwandelt den Körper, zuerst in eine blaue, dann grün gefärbte, später missfarbige Verbindung; die alkalische Lösung wird beim Erhitzen klar, und Säuren scheiden aus dieser Lösung eine Verbindung aus, deren Natur noch nicht festgestellt ist. Die Reaction beabsichtige ich später eingehender zu studiren.

Auch saures schwefelsaures Natron wirkt, wie nach den Versuchen von Claisen und Manasse[1]) und v. Pechmann[2]) zu erwarten war, auf Chinondioxim ein. Beim Kochen erhält man eine klare Lösung, welche nach dem Kochen mit Salzsäure an Aether nichts abgiebt. Es muss sich demnach eine ziemlich beständige Verbindung gebildet haben, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Toluchinondioxim.

Nitroso-ortho-Kresol, nach der Methode von Nölting und Kohn[3]) dargestellt, wurde durch Auflösen in kohlensaurem Ammon und Fällen mit abgekühlter verdünnter Säure gereinigt. Um es in Toluchinondioxim überzuführen, wurde es in 50 bis 60 Teile Wasser aufgeschlämmt, etwas über die berechnete

[1]) Ber. 20, S. 1504.
[2]) Ber. 20. S. 2539. 2904. 3162.
[3]) Ber. 17. S. 370.

Menge Hydroxylaminchlorhydrat zugesetzt und 6—10 Stunden, je nach der Menge des zu verarbeitenden Materials bei 60° bis 70° auf dem Wasserbade digerirt. Der Gang der Reaction lässt sich sehr gut controlliren, da Nitrosokresol in kohlensaurem Ammon sich mit dunkler Farbe löst, Toluchinondioxim dagegen in diesem Reagens unlöslich ist.

Höhere Temperatur wie angegeben beschleunigt den Gang der Reaction, bewirkt aber nebenbei eine tiefgehende Zersetzung. Dieses ist wohl der Grund, warum es Goldschmidt und Schmid[1]) nicht gelang, Toluchinondioxim zu fassen.

Das bei dem Abkühlen sich absetzende Product ist fast weiss und nach Umkrystallisation aus Aether analysenrein.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2002 Substanz ergaben 0,4052 Kohlensäure und 0,1052 Wasser.

II. 0,2288 Substanz ergaben 0,4614 Kohlensäure und 0,1190 Wasser.

III. 0,1656 Substanz ergaben 29,1ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 740 mm und einer Temperatur von 26°.

	Ber. für $C_7 H_6 (N O H)_2$	Gef.		
		I	II	III
C	55.26	55.25	55.43	—
H	5.26	5.84	5.24	—
N	18.42	—	—	18.85

Toluchinondioxim ist in allen seinen Eigenschaften dem Benzochinondioxim von Nietzki und Kehrmann[2]) sehr ähnlich. Es ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Eisessig löst es auch, aber nicht ohne Zersetzung. Im wasserhaltigen Zustande bildet es gelbe Nadeln, die beim Trocknen allmählig farblos werden. Die trockne Substanz wird beim Reiben stark electrisch. Sie verpufft bei 220°.

Auch aus Nitroso-meta-kresol wurde Toluchinondioxim erhalten, doch erwies es sich vorteilhafter, von Nitroso-orthokresol auszugehen.

[1]) Ber. 17. S. 2060.

[2]) Ber. 20. S. 614.

Durch Reduction mit Salzsäure und Zinnchlorür geht Toluchinondioxim schon in der Kälte in Paratoluylendiamin über. Letzteres wurde durch die Indamin- und Saffraninreactionen indentificirt. Ausserdem wurde die Base in ihrem Diacetylderivat übergeführt, welches alle Eigenschaften des Diacetylparatoluylendiamins von Nietzki[1]) zeigte. Es schmolz nach meinem Thermometer bei 216—217°, anstatt, wie angegeben, 220°.

Paradinitrosotoluol.

In ganz derselben Weise wie Nietzki und Kehrmann[2]) aus Chinondioxim, p- Dinitrosobenzol erhielten, nämlich durch Oxydation der alkalischen Lösung mit Ferridcyankalium, ist aus Toluchinondioxim p-Dinitrosobenzol zu erhalten. Letzteres bildet wie p-Dinitrosobenzol, ein voluminöser, hellgelber Niederschlag, der mit Wasserdämpfen flüchtig ist, und bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt sublimirt.

Der Versuch, den Körper durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen, scheiterte an der Zersetzlichkeit der Verbindung. Nur ein kleiner Teil destillirte, die Hauptmenge zersetzte sich. Ausser Eisessig war kein Lösungsmittel für den Körper zu finden, und aus diesem Lösungsmittel war nur ein kleiner Teil des angewandten Materials wieder zu erhalten. Um also analysenreines Product zu bekommen, wurde ganz reines Toluchinondioxim mit Ferridcyankalium oxydirt, und der erhaltene Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen über Schwefelsäure direct analysirt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,1406 Substanz ergaben 0,2870 Kohlensäure und 0,0562 Wasser.

II. 0,1348 Substanz ergaben 22,6 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 737,8 mm und einer Temperatur von 17°.

[1]) Ber. 10. S. 1157.

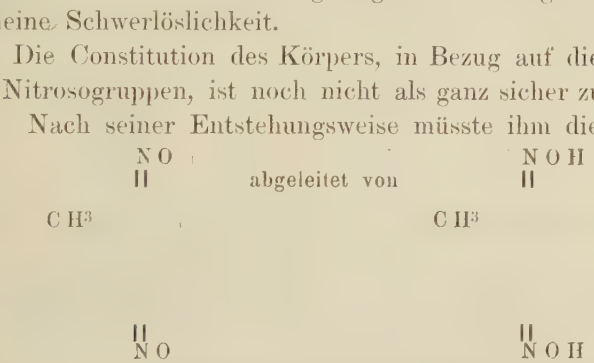
[2]) Ber. 20. S. 615.

Ber. für $C_7 H_6 N_2 O_2$		Gefunden	
		I	II
C	56.00	55.66	—
H	4.00	4.31	—
N	18.66	—	19.17

Von dem Dinitrosobenzol unterscheidet sich der Körper sowohl durch seine grössere Flüchtigkeit, als durch Löslichkeit in Eisessig. Er besitzt denselben characteristischen, stechenden Geruch wie Dinitrosobenzol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 133°.

Von den o-Dinitrosokörper von Koreff[1]) und Ilinski[2]) unterscheidet er sich durch geringere Beständigkeit und allgemeine Schwerlöslichkeit.

Die Constitution des Körpers, in Bezug auf die Bindung der Nitrosogruppen, ist noch nicht als ganz sicher zu betrachten. Nach seiner Entstehungsweise müsste ihm die Formel:



zukommen. Diese ist also als wahrscheinlich zu betrachten. Sie ist der von Koreff[3]) und Ilinski[4]) angenommenen Formel der o-Dinitrosokörper analog und entspricht auch die von Kehrmann[5]) angenommene Formel des Paradinitrosobenzols.

Auch erinnert hier die Bindungsweise des Stickstoffs, an die Bindung des Sauerstoffs in der sog. Ketonformel des Chinons, während die Bindung der Sauerstoffatome unter sich allerdings an die Superoxydformel desselben Körpers erinnern. Mit den Chinonen haben die Dinitrosokörper auffallende Aehnlichkeit.

[1]) Ber. 19. S. 176.
[2]) Ber. 19. S. 349.
[3]) Ber. 19. S. 176.
[4]) Ber. 19. S. 340.
[5]) Inaug. Dis. Basel 1887. S. 25.

Diacetyltoluchinondioxim.

Um diesen Körper zu erhalten, braucht man weniger vorsichtig zu verfahren als bei der Acetylirung von Chinonmonoxim. In der gewöhnlichen Weise mit Wasser aus der Lösung in Essigsäureanhydrid gefällt, bildet er feine, fast farblose Nadeln, die in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich sind. Zur Reinigung wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1742 Substanz ergaben 20 ccm Stickstoff bei 20° und einem Barometerstande von 743 mm.

II. 0,1080 Substanz ergaben 0,2202 Kohlensäure und 0,0538 Wasser.

Ber. für $C_7 H_6 (N O . C_2 H_3 O)_2$		Gef.
C.	55.93	55.60
H.	5.08	5.53
N.	11.86	12.71

Der Anhydrokörper $C_7 H_6 \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > O$ würde einen Stickstoffgehalt von 20.89 % besitzen. Toluchinondioxim wie Benzochinondioxim, anhydrisirt sich also mit Essigsäureanhydrid nicht. Diacetyltoluchinondioxim schmilzt bei 120° und kann durch vorsichtiges Erhitzen sublimirt werden.

Paradinitrotoluol.

$$C H_3 \begin{matrix} \\ N O_2 \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \\ N O_2 \end{matrix}$$

Nietzki und Kehrmann[1]) haben durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf p-Dinitrosobenzol, p-Dinitrosobenzol erhalten, und der Gedanke lag nahe, dieselbe Reaction mit p-Dinitrosotoluol zu versuchen.

[1]) Ber. 20. S. 614.

Von dem, von obengenannten Forschern dargestellten Dinitrobenzol fehlte bisher noch eine Analyse, welche ich zur Sicherheit ausgeführt habe.

0,1620 Substanz lieferten 23,97 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 746 mm und einer Temperatur von 13°.

	Ber. für $C_6H_4(NO_2)_2$	Gef.
N.	16.66	17.17.

Der Körper ist also unzweifelhaft Dinitrobenzol.

p-Dinitrotoluol entsteht, nach Limpricht,[1]) in kleiner Menge beim Eintragen von Toluol in rauchender Salpetersäure und Vermischen der Lösung mit concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung. Limpricht hat die Verbindung nicht isolirt, sondern das unreine Product mit alkoholischem Schwefelammonium reducirt und so Nitrotoluidin von der Stellung $CH_3 : NO_2 : NH_2$, 1 : 2 : 5 erhalten.

Da keine näheren Angaben über den Körper in Limprichts Abhandlung gegeben sind und derselbe in Beilsteins Handbuch[2]) als flüssig beschrieben wird, während ich denselben schön krystallisirt erhielt, darf ich p-Dinitrotoluol wohl als einen neuen Körper betrachten.

Die Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Dinitrosotoluol verläuft durchaus nicht glatt, und ich konnte nur eine relativ schlechte Ausbeute an Dinitroverbindung erzielen. Es wurde folgendermassen gearbeitet: 1 Teil Dinitrosotoluol wurde in 10 Teilen conc. Salpetersäure (Spec. gew. 1,45) langsam eingetragen, und die Lösung nach 12-stündigem Stehen gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, darauf abgekühlt und mit Wasser gefällt. Das so erhaltene Product lässt sich von beigemengtem unverändertem Dinitrosotoluol nur schwierig trennen. Dinitrosotoluol, welches sonst kaum zu lösen ist, löst sich gemischt mit Dinitrotoluol in den verschiedenen Mitteln verhältnissmässig leicht. Analysenrein erhielt ich den Körper durch wiederholte Umkrystallisation aus Aether und verdünntem Alkohol. Die Verbindung krystallisirt büschelförmig in grossen gelblichen Säulen. Sie

[1]) Ber. 18. S. 1402.

[2]) 2te Aufl. Bd. II. S. 69.

lässt sich leicht sublimiren, die sublimirte Verbindung schmilzt bei 48°. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1593 Substanz lieferten 22,2 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 22° und einem Druck von 753 mm.

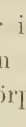
	Ber. für $C_7 H_6 (N O_2)_2$	Gef.
N.	15.16	15.63

Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig.

Hiermit ist das zweite Beispiel der Ueberführung einer p-Dinitrosoverbindung in einer p-Dinitroverbindung gefunden, während die o-Dinitrosoverbindungen, nach Koreff[1]) und Ilinski,[2]) gegen weitere Oxydation beständig sind.

Dieser Körper ist das fünfte bis jetzt dargestellte isomere Dinitrotoluol. Von den theoretisch möglichen Isomeren fehlt nur noch der Körper von der Stellung $C H_3 : N O_2 : N O_2$, 1 : 2 : 3.

α-Naphtochinondioxim.



Die Darstellung dieses Körpers aus α-Nitroso-α-Naphtol gelang erst nach einer Reihe von fehlgeschlagenen Versuchen, wesshalb ich das Verfahren, das zum Ziel führte, genau angeben möchte:

5 g. α-Nitroso-α-Naphtol, nach der Methode von Henriques und Ilinski[3]) dargestellt und gereinigt, wurden in 500 ccm Wasser aufgeschlämmt, und zu der auf dem Wasserbad erhitzten Flüssigkeit einen kleinen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und so viel Alkohol, als eben nöthig war, um eine klare Lösung hervorzubringen, zugesetzt. Es wurde

[1]) Ber. 19. S. 176.
[2]) Ber. 19. S. 149.
[3]) Ber. 18. S. 704.

dann 2 Tage lang unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade gekocht. Die siedend heisse Flüssigkeit wurde rasch von abgeschiedenen harzigen Producten abfiltrirt und dann der Krystallisation überlassen. Die Abscheidung des Reactionsproductes erfolgt nahezu quantitativ. Das Rohproduct wurde zuerst kurze Zeit mit kalter Sodalösung digierirt. Hierdurch wurden geringe Mengen eines weissen, nicht näher untersuchten Körpers aufgelöst.

Die Reinigung geschah durch Umkrystallisation aus Aether und verdünntem Alkohol. So wurden feine, weisse Krystallnädelchen erhalten, die, bei 110° getrocknet, folgende Zahlen ergaben:

I. 0,2160 Substanz ergaben 0,5090 Kohlensäure und 0,0916 Wasser.

II. 0,1692 Substanz ergaben 22.8 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 13° und einem Barometerstande von 731 mm.

Ber. für $C_{10}H_6(NOH)_2$		Gefunden
C.	63.83	64.26
H.	4.25	4.70
N.	14.89	15.16

Es lag aber zweifellos ein Di-isonitrosoderivat vor; jedoch war es denkbar, dass, wegen ungenügender Reinigung des α-Nitroso-α-Naphtols, sich etwas β-Naphtolchinondioxim gebildet hätte.

Von diesem, von Goldschmidt und Schmid[1]) dargestellten Körper, unterscheidet sich mein Präparat in auffallender Weise. Während es den genannten Forschern nur mit grosser Mühe gelang, bei der Darstellung des Körpers die Bildung eines Anhydrids $C_{10}H_6\begin{matrix}N\\N\end{matrix}>O$ zu vermeiden, konnte ich keinen Weg finden, um aus α-Naphtochinondioxim eine Anhydroverbindung darzustellen. β-Naphtochinon anhydrisirt sich bei versuchter Acetylirung, während bei α-Naphtochinondioxim die Acetylirung sehr leicht geht. β-Naphtochinondioxim verliert ebenfalls Wasser durch Erhitzen in alkalischer Lösung.

[1]) Ber. 17. S. 2066.

während α-Naphtochinondioxim nach dieser Behandlung unverändert wiederzugewinnen ist. α-Naphtochinondioxim löst sich mit gelber, β-Naphtochinondioxim mit roter Farbe in concentrirter Schwefelräure.

Auch das Oxydationsproduct, die Dinitrosoverbindung, besitzt Eigenschaften, die von denen des α-β-Dinitrosonaphtalins von Koreff[1]) und Ilinski[2]) total abweichen. Auf diesen Punkt komme ich später zurück. α-Naphtochinondioxim schmilzt unter Zersetzung bei 207°, β-Naphtochinondioxim bei 149°.

Auch ein direkter Beweis für die α-Stellung der Isotrosogruppen wurde erbracht. Das Dioxim wurde mittelst Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, und das salzsaure α-α-Naphtylendiamin, nach Ausfällen des Zinns und Concentrirung der Lösung, mittelst concentrirter Salzsäure zur Ausscheidung gebracht. Mit Chromsäure oxydirt, lieferte das Salz α-Naphtochinon, welches an Geruch, Sublimirbarkeit und Schmelzpunkt erkannt wurde. α-Naphtochinondioxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, spärlich in heissem Wasser. Die Gegenwart von Soda erhöht seine Löslichkeit in Wasser etwas.

Aetzkalien lösen es leicht. Die trockne Substanz wird beim Reiben stark electrisch.

Nach v. Kostanecki[3]) färben o-Chinonmonoxime auf Eisen und Cobaltbeize, p-Chinonmonoxime dagegen nicht. v. Kostanecki[4]) hat auch gefunden, dass die entsprechende o-Dioxime die Beize färben, während die von mir untersuchten p-Chinondioxim, p-Toluchinondioxim und α-Naphtochinondioxim keine färbende Verbindungen mit der Beize eingehen. Letztere Tatsachen bilden ein Beleg sowohl für die Reinheit der betr. Körper, wie für die Richtigkeit der von v. Kostanecki aufgestellten Regel.

[1]) Ber. 19. S. 181.
[2]) Ber. 19. S. 349.
[3]) Ber. 20. S. 3146.
[4]) Privatmittheilung.

α-α-Dinitrosonaphtalin.

NO –

NO –

Die Reindarstellung dieser unbeständigen Verbindung machte mir einige Schwierigkeiten. Wenn man α-Naphtochinondioxim in Aetznatron auflöst, und Ferridcyankalium zusetzt, so erhält man einen gallertartigen, orangeroten Niederschlag, der gar nicht zu reinigen ist. Er setzt sich so dicht an den Filter an, dass ein gehöriges Auswaschen, selbst mit Hülfe einer Saugpumpe, nicht gelingt. Auch gelang es mir nicht, ein passendes Lösungsmittel für den Körper zu finden.

Folgende Darstellungsweise lieferte jedoch ein analysenreines Product. Chemisch reines α-Naphtochinondioxim wurde in der Wärme in einem grossen Ueberschuss verdünnter Sodalösung aufgelöst, und das Dinitrosonaphtalin, nach Abkühlung bis auf 40° mittelst der berechneten Menge Ferridcyankalium ausgefällt. Das so erhaltene Product lässt sich leicht auswaschen. Es besitzt eine reingelbe Farbe, wird aber allmählig rötlich. Die rötliche Substanz nimmt beim Trocknen eine schmutziggelbe Farbe an, und wird beim Reiben stark electrisch. α-α-Dinitrosonaphtalin verpufft bei 120°, aber eine Portion Substanz, die ich bei 100° trocknen wollte, verpuffte nach einiger Zeit schon bei dieser Temperatur. Die Verbrennung der bei 60° getrockneten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0,1706 Substanz lieferte 0,4040 Kohlensäure und 0,0570 Wasser.

Ber. für $C_{10}H_6(NO)_2$		Gefunden:
C	64.51	64.58
H	3.19	3.71
N	15.05	—

Der stechende charakteristische Geruch des p-Dinitrosobenzols und p-Dinitrosotoluols fehlt dem α-α-Dinitrosonaphtalin vollständig. Dieses mag seinen Grund darin haben, dass α-α-Dinitrosonaphtalin nicht im Geringsten flüchtig ist.

Von dem α-β-Dinitrosonaphtalin von Koreff[1]) und Ilinski[2]) unterscheidet sich der Körper hauptsächlich in folgenden Punkten. α-β-Dinitrosonaphtalin schmilzt bei 126° (Koreff), 127° (Ilinski), ist mit Wasserdämpfen flüchtig, und löst sich in Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig. Im reinen Zustande ist er farblos. α-α-Dinitrosonaphtalin, dagegen, ist in Alkohol, Benzol und Ligroin unlöslich, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, und ist im reinen Zustande chromgelb.

Diacetyl-α-Naphtochinondioxim.

Diese Verbindung lässt sich mittelst Essigsäureanhydrid sehr leicht aus α-Naphtochinondioxim darstellen, und bildet eine farblose verfilzte Masse von feinen Nädelchen. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich, und durch Umkrystallisation aus verdünntem Weingeist leicht zu reinigen. Er schmilzt bei 160° und lässt sich sublimiren. Die bei 110° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0,1897 Substanz lieferten 17.4 ccm Stickstoff bei einer Temperatur von 14° und einem Barometerstande von 756.4 mm.

Ber. für $C_6 H_6 (N O C_2 H_3 O)_2$	Gef.
N. 10.29	10.51

Die Formel des Anhydrids $C_{10} H_6 \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > O$ verlangt 16.49 % Stickstoff.

[1]) Ber. 19. S. 176.
[2]) Ber. 19. S. 249.

Zusammenstellung der Resultate vorliegender Arbeit.

Teil I.

a. 1. α-Naphtolcarbonsäure condensirt sich mit Diazobenzol zu der Verbindung $C_{10}H_5\begin{cases}OH\\COOH\\N=N-C_6H_5\end{cases}$, welche bei der Reduction in Anilin und α-Amido-α-Naphtolcarbonsäure gespalten wird.

2. α-Amido-α-Naphtolcarbonsäure spaltet bei 230° in Salzsäuregas, Kohlensäure ab, unter Bildung von α-Amido-α-Naphtol. Diese Reactionen machen es wahrscheinlich, dass α-Naphtolcarbonsäure eine Orthoverbindung ist.

3. Mit salpetriger Säure in verdünnter wässriger Lösung verliert α-Naphtolcarbonsäure, Kohlensäure, und es bilden sich dieselben Nitrosonaphtole die aus α-Naphtol bei der gleichen Behandlung entstehen.

4. Warme starke Salpetersäure führt α-Naphtoncarbonsäure in Dinitronaphtol (Martiusgelb) über.

b. 1. Mit Diazobenzol spaltet β-Naphtolcarbonsäure Kohlensäure ab, und es entsteht das Condensationsproduct: $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\N=N-C_6H_5\end{cases}$.

2. Mit salpetriger Säure in verdünnter mässiger Lösung verliert β-Naphtolcarbonsäure ebenfalls Kohlensäure, und man erhält das α-Nitroso-β-Naphtol von Fuchs.

Teil II.

a. 1. Chinondioxim liefert mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat.

2. Die Alkalisalze von Chinondioxim sind zu unbeständig, um ihre Darstellung im reinen Zustande zu erlauben.

3. Chinondioxim condensirt sich mit Diazobenzol zu einer unbeständigen Verbindung, und reagirt auch mit saurem schwefligsaurem Natron.

b. 1. Nitroso-ortho-kresol, und Nitroso-meta-kresol lassen sich mittelst Hydroxylamin in Toluchinondioxim überführen.

2. Toluchinondioxim bildet ein Diacetylderivat.

3. Reductionsmittel verwandeln Toluchinondioxim in p-Toluylendiamin. Oxydationsmittel erzeugen p-Dinitrosotoluol.

4. Durch kräftige Oxydation wird p-Dinitrosotoluol in das bisher unbekannte p-Dinitrotoluol übergeführt.

c. 1. α-Nitroso-α-Naphtol (α-Naphtochinonmonoxim) liefert mit Hydroxylamin α-Naphtochinondioxim.

3. α-Naphtochinondioxim wird durch Reduction in α-α-Naphtylendiamin, durch Oxydation in α-α-Dinitrosonaphtalin übergeführt.

2. α-Naphtochinondioxim bildet ein Diacetylderivat.